

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-093476

(43)Date of publication of application : 29.03.2002

(51)Int.Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

(21)Application number : 2000-284472

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.2000

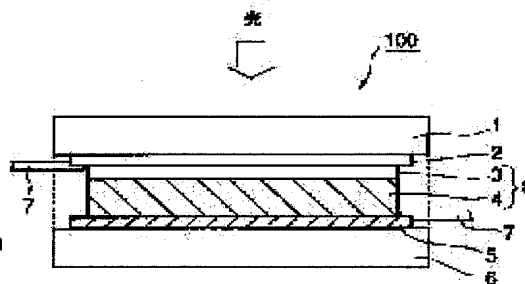
(72)Inventor : OKAWA KOJIRO
TSUZUKI ATSURO

(54) COLORING MATTER SENSITIZATION TYPE SOLAR BATTERY CELL, COLORING MATTER SENSITIZATION TYPE SOLAR BATTERY MODULE, USING THE SAME, AND THEIR MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coloring matter sensitization type solar battery cell, a solar battery module using it, and their manufacturing method having high power generation efficiency, mass productivity, and economical efficiency.

SOLUTION: This coloring matter sensitization type solar battery cell 100 is laminated with at least a transparent substrate 1, a transparent electrode layer 2, a power generation layer 8, a back electrode layer 5, and a back substrate 6 in this order from the light receiving face side. For a layered product of the power generation layer 8 and below, the back substrate 6 is pattern-coated with a platinum paste, for example, to form the back electrode layer 5, it is pattern-coated and baked with a coating liquid of mixed fine grains mixed with 1-50 wt.% of fine grains having a high light diffusion capability into oxide fine grains having the grain size of 0.1 nm-10 μ m to form an oxide semiconductor film 4, it is impregnated, dried, and carried with a solution of a pigment sensitizer, then an electrolyte solution 3 is injected and impregnated to form the layered product. TiO₂ fine grains are preferably used for the oxide fine grains, and fine grains of inorganic beads or a filler are preferably used for the fine grains having the high light diffusion capability.



*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a photovoltaic cell which comes to laminate a transparent substrate, a transparent electrode layer, a power generation layer, a back electrode layer, and a rear-face board from the acceptance surface side in order at least, An oxide semiconductor film in which this power generation layer calcinates mixed particles with which particles with high light diffusing capacity were mixed by oxide particles with a particle diameter of 0.1 nm – 10 micrometers, A dye sensitizing type photovoltaic cell which is formed with a dye sensitizing agent supported by this oxide semiconductor film and an electrolytic solution impregnated with this oxide semiconductor film, and is characterized by content of particles with high light diffusing capacity in this oxide semiconductor film being 1 to 50 % of the weight.

[Claim 2]Oxide particles of said oxide semiconductor film TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ITO , ZrO_2 , SiO_x , MgO , aluminum $_2\text{O}_3$, CeO_2 , and Bi_2O_3 , Mn_3O_4 , Y_2O_3 , WO_3 , The dye sensitizing type photovoltaic cell according to claim 1 being the particles of any one sort in particles of Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , and La_2O_3 , or two sorts or more of mixed stock.

[Claim 3]The dye sensitizing type photovoltaic cell according to claim 1 or 2, wherein 30% of the weight or more of oxide particles of said oxide semiconductor film are particles of TiO_2 .

[Claim 4]The dye sensitizing type photovoltaic cell according to any one of claims 1 to 3, wherein particles with said high light diffusing capacity contain any at least one sort in particles of an inorganic system bead, an inorganic system bulking agent, an organic system bead, and an organic system bulking agent.

[Claim 5]The dye sensitizing type photovoltaic cell according to any one of claims 1 to 4, wherein said oxide semiconductor film is formed in mixed particles with which particles with high light diffusing capacity were mixed by said oxide particles with a mixture which mixed a conductive binder in 1 to 30% of the weight of the range.

[Claim 6]The dye sensitizing type photovoltaic cell according to any one of claims 1 to 5, wherein the surface treatment of said oxide semiconductor film is carried out with TiCl_4 solution and/or acetonitrile dispersion liquid of t-butylpyridine to the inner surface of the porosity.

[Claim 7]The dye sensitizing type photovoltaic cell according to any one of claims 1 to 6, wherein said dye sensitizing agent is a ruthenium complex.

[Claim 8]The dye sensitizing type photovoltaic cell according to any one of claims 1 to 7, wherein said electrolytic solution is an iodine electrolytic solution [or], a gel electrolyte, or a solid electrolyte.

[Claim 9]A dye sensitizing type solar cell module which two or more said dye sensitizing type photovoltaic cells according to any one of claims 1 to 8 are arranged by a plane or curved surface shape, and it comes to connect in series.

[Claim 10]At least A transparent substrate from the acceptance surface side, a transparent electrode layer, a power generation layer, a back electrode layer, An oxide semiconductor film which is formed by a layered product by which a rear-face board was laminated in order, and calcinates mixed particles with which particles with high light diffusing capacity were mixed for this power generation layer by oxide particles with a particle diameter of 0.1 nm – 10 micrometers, It is a

manufacturing method of a dye sensitizing type photovoltaic cell formed with a dye sensitizing agent supported by this oxide semiconductor film and an electrolytic solution impregnated with this oxide semiconductor film, A dye sensitizing agent of said power generation layer at least a layered product of an oxide semiconductor film, a back electrode layer, and a rear-face board which were supported as a rear-face board, Using a heat-resistant flexible film of a long picture which was able to be wound up to rolled form, use a pattern coating machine of a rolling-up supply winding-up method on it, and apply platinum or carbon paste to pattern state, and it dries, Form a back electrode layer, and rank second and a mixed particle paste which distributed liquid which contains a polyethylene glycol at least, and produced mixed particles with which particles with high light diffusing capacity were mixed by oxide particles with a particle diameter of 0.1 nm – 10 micrometers on this back electrode layer is applied to pattern state, At 100–350 **, after predrying, dry and calcinate, form an oxide semiconductor film for 10 to 180 minutes, and further. A manufacturing method of a dye sensitizing type photovoltaic cell drying, making a dye sensitizing agent support and forming after using an immersion apparatus of said pattern coating machine or a rolling-up supply winding-up method for a formed oxide semiconductor film, applying or immersing a solution of a dye sensitizing agent in it and impregnating with it.

[Claim 11] A manufacturing method of a dye sensitizing type solar cell module characterized by comprising the following.

An oxide semiconductor film which is formed from the acceptance surface side by a layered product by which a transparent substrate, a transparent electrode layer, a power generation layer, a back electrode layer, and a rear-face board were laminated in order, and calcinates at least mixed particles with which particles with high light diffusing capacity were mixed for this power generation layer by oxide particles with a particle diameter of 0.1 nm – 10 micrometers.

A dye sensitizing agent supported by this oxide semiconductor film.

A dye sensitizing type photovoltaic cell formed with an electrolytic solution impregnated with this oxide semiconductor film is a manufacturing method of a dye sensitizing type solar cell module which is arranged by a plane or curved surface shape, and it comes to connect in series, and it is a process of following the (1) – (5) at least. [two or more]

(1) As a rear-face board, a heat-resistant flexible film of a long picture which was able to be wound up to rolled form is used, Moreover use a pattern coating machine of a rolling-up supply winding-up method, and two or more cells apply and dry platinum or carbon paste by a pattern of a back electrode layer of a module which opens a predetermined interval, is arranged and is formed, Mixed particles which formed a back electrode layer and with which particles with high light diffusing capacity were mixed by oxide particles with a particle diameter of 0.1 nm – 10 micrometers by a pattern of an oxide semiconductor film on it, A process of applying a mixed particle paste which made liquid which contains a polyethylene glycol at least distributing, and was produced, drying and calcinating for 10 to 180 minutes at 100–350 ** after predrying, and forming a porous oxide semiconductor film.

(2) A rear-face board (heat-resistant flexible film) produced at a process of the above (1), To an oxide semiconductor film of a layered product of a back electrode layer formed on it by a predetermined pattern, respectively, and an oxide semiconductor film. A process which uses an immersion apparatus of said pattern coating machine or a rolling-up supply winding-up method, dries it after applying or immersing a solution of a dye sensitizing agent and impregnating with it, and makes a dye sensitizing agent support.

A process of being characterized by comprising the following.

(3) A rear-face board produced at a process of the above (2) (heat-resistant flexible film).

A terminal area which connects between each cell to an oxide semiconductor film forming face of a layered product of an oxide semiconductor film which made a back electrode layer formed on it by a predetermined pattern, respectively, and a dye sensitizing agent support in series.

A septum into which it divides between each cell.

(4) To an oxide semiconductor film forming face of a layered product produced at a process of the above (3). A process of pulling out an electrode lead from both ends (an anode and a negative electrode) of a cell which piled up a layered product of a transparent substrate produced

independently and a transparent electrode layer formed by a predetermined pattern on it so that the transparent electrode layer side might counter, and was connected in series, and joining both.

(5) A process of pouring in an electrolytic solution from a stoma beforehand provided in each cell of a layered product produced at a process of the above (4) at a rear-face board (heat-resistant flexible film), or an interval part provided in an end of a cell, impregnating with an oxide semiconductor film, and closing each stoma or interval part by a sealant.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the dye sensitizing type solar cell modules which used a dye sensitizing type photovoltaic cell and it, and those manufacturing methods.

[0002]

[Description of the Prior Art]The solar cell with which the global warming for which carbon dioxide is made into a cause exploited sunlight energy as an energy source environment-friendly and clean in recent years which poses a problem globally attracts attention, and research and development are furthered positively. Although a single-crystal-silicon solar cell, a polycrystalline silicon solar cell, an amorphous-silicon solar cell, etc. are already put in practical use as such a solar cell, Photoelectric conversion efficiency is higher, and as a possible solar cell of low-cost-izing, a dye sensitizing type solar cell newly attracts attention, and research and development in it is done.

[0003]From the side into which light enters, a transparent substrate, a transparent electrode layer, a power generation layer (a power generation layer comprises the dye sensitizing agent and electrolytic solution which were supported by a porous oxide semiconductor film and surface), a back electrode layer, and a rear-face board are laminated in order, and, as for a dye sensitizing type solar cell, a cell is formed, for example.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Although such a dye sensitizing type photovoltaic cell can produce the cell which was excellent in the performances, such as conversion efficiency, in laboratory, a manufacturing method including quality improvement of each component (material), low-cost-izing, and modularization, etc. still have many technical problems in respect of fertilization art etc. For example, although a glass plate is usually used also about said transparent substrate or a rear-face board, In that case, although excelled in performance sides, such as the permeability of light, endurance, and gas barrier property, Since it was necessary to process the component of various kinds of cells one by one by a batch type on it, and to manufacture a solar cell by using this glass plate as a substrate and inferior to that workability and productivity, mass production is difficult and there was a problem of a manufacturing cost also rising.

[0005]this invention is made in order to solve such a problem, and it comes out. The purpose has high ** and it excels also in productivity, and mass production is easy and it is in providing the dye sensitizing type photovoltaic cell which can also reduce a manufacturing cost, the dye sensitizing type solar cell modules using it, and those manufacturing methods.

[0006]

[Means for Solving the Problem]The above-mentioned technical problem is solvable by the following this inventions. Namely, in a photovoltaic cell which comes at least to laminate a transparent substrate, a transparent electrode layer, a power generation layer, a back electrode layer, and a rear-face board from the acceptance surface side as for an invention indicated to claim 1 in order, An oxide semiconductor film in which this power generation layer calcinates mixed particles with which particles with high light diffusing capacity were mixed by oxide particles with a particle diameter of 0.1 nm - 10 micrometers, It consists of a dye sensitizing type photovoltaic cell which is formed with a dye sensitizing agent supported by this oxide semiconductor film and an electrolytic solution

impregnated with this oxide semiconductor film, and is characterized by content of particles with high light diffusing capacity in this oxide semiconductor film being 1 to 50 % of the weight.

[0007] Particle diameter of the above-mentioned oxide particles has the preferred range of 0.1 nm – 10 micrometers, and its range which is 0.1–10 nm is still more preferred. The manufacture itself is difficult, and also since particles condense and particle diameter becomes easy to make an aggregated particle, particles below 0.1 nm do not have it. [preferred] Particles with particle diameter of greater than 10 micrometers make thickness of an oxide semiconductor film thick more than needed, and they are not preferred in order to also reduce the permeability of light. Although particles with high light diffusing capacity mixed by the above-mentioned oxide particles may be larger than particle diameter of actually used oxide particles, they are preferred for a reason with same it being the same range as oxide particles. [of the range of the particle diameter] Content of particles with high light diffusing capacity in an oxide semiconductor film has 1 to 50% of the weight of a preferred range, and when content is less than 1 % of the weight, since sufficient optical diffusion effect is not acquired and improvement in photoelectric conversion efficiency is not obtained, it is not preferred. Since the surface area also decreases since quantity of oxide particles in an oxide semiconductor film becomes less superfluously and relatively when content exceeds 50 % of the weight, and photoelectric conversion efficiency falls, it is not desirable.

[0008] Since an oxide semiconductor film of a power generation layer is formed by taking the above composition by said detailed oxide particles and particles with high light diffusing capacity mixed by it, Since a dye sensitizing agent is supported also on the surface of an inside while an advanced porous membrane is formed and internal real surface area becomes large, Since it incorporates effectively, and the photoelectric conversion of the light of a large wavelength area can be carried out, and light which entered diffuses it by particles with high light diffusing capacity and utilization efficiency of light is raised, photoelectric conversion efficiency of a dye sensitizing type photovoltaic cell, i.e., generation efficiency, can be made still higher. Since it is cheap as compared with an amorphous silicon etc., oxide particles can reduce material cost. Although a glass plate may be used for a rear-face board, can use a heat-resistant film of a long picture which was able to be wound up to rolled form, and by that cause, At least an oxide semiconductor film of a back electrode layer on it, and a power generation layer, and a dye sensitizing agent which it is made to support, Since it can form by a roll two roll method using a pattern coating machine of a rolling-up supply winding-up method, for example, a photogravure direct coating machine, a rotary screen printer, or an immersion apparatus, Productivity improves remarkably, and a manufacturing cost can also be reduced while mass production becomes easy.

[0009] An invention indicated to claim 2 oxide particles of said oxide semiconductor film, TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ITO , ZrO_2 , SiO_x , MgO , $\text{aluminum}_2\text{O}_3$, CeO_2 , Bi_2O_3 and Mn_3O_4 , Y_2O_3 , It is the dye sensitizing type photovoltaic cell according to claim 1 being the particles of any one sort in particles of WO_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , and La_2O_3 , or two sorts or more of mixed stock.

[0010] It is suitable for formation of an oxide-semiconductor porous membrane of a power generation layer in construction material, and the photoelectric conversion efficiency of the above-mentioned oxide particles is also high, and is comparatively cheap also at a cost aspect. Therefore, by taking such composition, in addition to a operation effect of an invention indicated to said claim 1, photoelectric conversion efficiency is high and a dye sensitizing type photovoltaic cell of low cost can be manufactured still more easily.

[0011] An invention indicated to claim 3 is the dye sensitizing type photovoltaic cell according to claim 1 or 2, wherein 30% of the weight or more of oxide particles of said oxide semiconductor film are particles of TiO_2 .

[0012] As oxide particles used for an oxide semiconductor film of a dye sensitizing type photovoltaic cell, particles of TiO_2 are comparatively easy also for manufacture of a particle with a particle diameter of 0.1–10 nm, and suitable especially in respect of formation of the Kota porosity film, height of photoelectric conversion efficiency, low-cost-izing, etc. Therefore, although all of oxide particles may be constituted from particles of TiO_2 , effects, such as formation of said Kota porosity film, high photoelectric conversion efficiency, and low-cost-izing, can fully be acquired by making 30 % of the

weight or more into particles of TiO_2 . Therefore, by taking the above composition, in addition to a operation effect of an invention indicated to said claim 1 or 2, photoelectric conversion efficiency is much more certainly high, and a dye sensitizing type photovoltaic cell of low cost can be manufactured.

[0013]An invention indicated to claim 4 consists of the dye sensitizing type photovoltaic cell according to any one of claims 1 to 3, wherein particles with said high light diffusing capacity contain any at least one sort in particles of an inorganic system bead, an inorganic system bulking agent, an organic system bead, and an organic system bulking agent. Particles of the above-mentioned inorganic system bead and an organic system bead may be particles of hollow beads, respectively.

[0014]To a operation effect of an invention indicated to either of said claims 1 thru/or 3 by taking such composition, in addition, said particle, Utilization efficiency of light which entered into a power generation layer with the shape and a refractive index since light was diffused effectively is raised, and all can raise further photoelectric conversion efficiency of a dye sensitizing type photovoltaic cell.

[0015]Said oxide semiconductor film an invention indicated to claim 5 to mixed particles with which particles with high light diffusing capacity were mixed by said oxide particles. It consists of the dye sensitizing type photovoltaic cell according to any one of claims 1 to 4 currently forming with a mixture which mixed a conductive binder in 1 to 30% of the weight of the range. When a mixed amount of the above-mentioned conductive binder is less than 1 % of the weight, since an effect as a binder becomes insufficient, it is not desirable. When a mixed amount of a conductive binder exceeds 30 % of the weight, since formation of a porous membrane is checked, it is not desirable.

[0016]a operation effect of an invention indicated to either of said claims 1 thru/or 4 by taking such composition -- in addition, the time of forming an oxide semiconductor film -- lower cooking temperature -- or, In shorter cooking time, since the porous membrane can be formed, can improve productivity, and. Since the heat-resistant level can be lowered as a rear-face board when using a heat-resistant flexible film, a selection range of a film can be extended and the cost reduction effect can also be acquired easily.

[0017]Said oxide semiconductor film an invention indicated to claim 6 to the inner surface of the porosity, It consists of the dye sensitizing type photovoltaic cell according to any one of claims 1 to 5 characterized by carrying out the surface treatment with TiCl_4 solution and/or acetonitrile dispersion liquid of t-butylpyridine.

[0018]A surface treatment by the above-mentioned TiCl_4 solution, TiCl_4 solution below 0.5M is applied on an oxide semiconductor film of formed porosity, After making it impregnated, can carry out by a method of drying, and this contributes to reduction of a surface level of an oxide semiconductor film, and a surface treatment by acetonitrile dispersion liquid of t-butylpyridine, After applying and impregnating with acetonitrile dispersion liquid containing less than t-butylpyridine 5 capacity % on an oxide semiconductor film after making a dye sensitizing agent support, it can carry out by a method of drying and reverse electron flow which moved into an oxide semiconductor film by this can be controlled.

[0019]Therefore, since an electron by which it was generated can be used much more efficiently in addition to a operation effect of an invention indicated to either of said claims 1 thru/or 5 by performing such a surface treatment, generation efficiency of a dye sensitizing type photovoltaic cell can be raised further.

[0020]An invention indicated to claim 7 consists of the dye sensitizing type photovoltaic cell according to any one of claims 1 to 6, wherein said dye sensitizing agent is a ruthenium complex.

[0021]As said dye sensitizing agent, can use organic coloring matter or metal complex coloring matter, and as organic coloring matter, Coloring matter of an acridine series, azo, an indigo system, a quinone system, a coumarin series, a merocyanine system, and a phenyl xanthene series is mentioned, in metal complex coloring matter, ruthenium series coloring matter is preferred and ruthenium bipyridine coloring matter and ruthenium TAPI lysine coloring matter which are especially ruthenium complexes are preferred. For example, although visible light (wavelength of about 400-800 nm) is hardly unabsorbable, it incorporates to visible light substantially and comes to be able to carry out photoelectric conversion by making a ruthenium complex support only with an oxide

semiconductor film.

[0022]Therefore, since a wavelength area of light which can carry out photoelectric conversion with a ruthenium complex can be extended substantially in addition to a operation effect of an invention indicated to either of said claims 1 thru/or 6 by taking the above composition, photoelectric conversion efficiency of a dye sensitizing type photovoltaic cell can be raised further.

[0023]An invention indicated to claim 8 is the dye sensitizing type photovoltaic cell according to any one of claims 1 to 7, wherein said electrolytic solution is an iodine electrolytic solution [or], a gel electrolyte, or a solid electrolyte.

[0024]As an electrolytic solution of a dye sensitizing type photovoltaic cell of this invention, although an iodine electrolytic solution can be used effectively, a gel electrolyte and a solid electrolyte can be used. A gel electrolyte is divided roughly, it is divided into physical gel and chemical gel, physical gel is gelled near the room temperature by a physical interaction, and polyacrylonitrile and polymethacrylate are mentioned. Chemical gel forms gel by a chemical bond by crosslinking reaction etc., and gel of an acrylic ester system and a methacrylic-acid-ester system is mentioned. Polypyrrole and CuI are mentioned as a solid electrolyte. When using a gel electrolyte and a solid electrolyte, it can gel or solidify by impregnating an oxide semiconductor film with a precursor of hypoviscosity, and making two-dimensional or three-dimensional crosslinking reaction cause by heating, UV irradiation, electron beam irradiation, or other means.

[0025]When an iodine electrolytic solution is used in addition to a operation effect of an invention indicated to either of said claims 1 thru/or 7 by taking such composition, the oxidation-reduction reaction is performed promptly and photoelectric conversion efficiency improves. When a gel electrolyte and a solid electrolyte are used, since liquid leakage is not carried out, safety and endurance can be raised.

[0026]An invention indicated to claim 9 is a dye sensitizing type solar cell module which two or more said dye sensitizing type photovoltaic cells according to any one of claims 1 to 8 are arranged by a plane or curved surface shape, and it comes to connect in series.

[0027]Since a dye sensitizing type photovoltaic cell indicated to either of said claims 1 thru/or 8 by taking such composition can be used effectively, productivity is good and a dye sensitizing type solar cell module which is excellent in photoelectric conversion efficiency, and has desired electromotive force can be manufactured by low cost.

[0028]At least an invention indicated to claim 10 From the acceptance surface side to a transparent substrate. A transparent electrode layer, a power generation layer, a back electrode layer, and a rear-face board are formed by a layered product laminated in order, And an oxide semiconductor film in which this power generation layer calcinates mixed particles with which particles with high light diffusing capacity were mixed by oxide particles with a particle diameter of 0.1 nm – 10 micrometers, It is a manufacturing method of a dye sensitizing type photovoltaic cell formed with a dye sensitizing agent supported by this oxide semiconductor film and an electrolytic solution impregnated with this oxide semiconductor film, A dye sensitizing agent of said power generation layer at least a layered product of an oxide semiconductor film, a back electrode layer, and a rear-face board which were supported as a rear-face board, Using a heat-resistant flexible film of a long picture which was able to be wound up to rolled form, use a pattern coating machine of a rolling-up supply winding-up method on it, and apply platinum or carbon paste to pattern state, and it dries, Form a back electrode layer, and rank second and a mixed particle paste which distributed liquid which contains a polyethylene glycol at least, and produced mixed particles with which particles with high light diffusing capacity were mixed by oxide particles with a particle diameter of 0.1 nm – 10 micrometers on this back electrode layer is applied to pattern state, After predrying, at 100–350 °C Desiccation for 10 to 180 minutes, Calcinate and form an oxide semiconductor film, and it dries, after using an immersion apparatus of said pattern coating machine or a rolling-up supply winding-up method for a formed oxide semiconductor film, applying or immersing a solution of a dye sensitizing agent in it and impregnating it with it further, It consists of a manufacturing method of a dye sensitizing type photovoltaic cell making a dye sensitizing agent support and forming.

[0029]By taking such a manufacturing method, inside of each component of a dye sensitizing type photovoltaic cell, A heat-resistant flexible film of a long picture of a rear-face board is used as a substrate for a layered product of an oxide semiconductor film, a back electrode layer, and a rear-

face board with which a dye sensitizing agent was supported at least, Since a dye sensitizing agent which a back electrode layer, an oxide semiconductor film, and it are moreover made to support can be processed and manufactured using a pattern coating machine of a rolling-up supply winding-up method, or an immersion apparatus, Productivity can improve substantially and can mass-produce a dye sensitizing type photovoltaic cell excellent in photoelectric conversion efficiency by low cost. [0030]At least an invention indicated to claim 11 From the acceptance surface side to a transparent substrate. A transparent electrode layer, a power generation layer, a back electrode layer, and a rear-face board are formed by a layered product laminated in order, And an oxide semiconductor film in which this power generation layer calcinates mixed particles with which particles with high light diffusing capacity were mixed by oxide particles with a particle diameter of 0.1 nm – 10 micrometers, A dye sensitizing type photovoltaic cell formed with a dye sensitizing agent supported by this oxide semiconductor film and an electrolytic solution impregnated with this oxide semiconductor film, It is a manufacturing method of a dye sensitizing type solar cell module which is arranged by a plane or curved surface shape, and it comes to connect in series, and is a manufacturing method of a dye sensitizing type solar cell module including a process of following the (1) – (5) at least. [two or more]

(1) As a rear-face board, a heat-resistant flexible film of a long picture which was able to be wound up to rolled form is used, Moreover use a pattern coating machine of a rolling-up supply winding-up method, and two or more cells apply and dry platinum or carbon paste by a pattern of a back electrode layer of a module which opens a predetermined interval, is arranged and is formed, Mixed particles which formed a back electrode layer and with which particles with high light diffusing capacity were mixed by oxide particles with a particle diameter of 0.1 nm – 10 micrometers by a pattern of an oxide semiconductor film on it, A process of applying a mixed particle paste which made liquid which contains a polyethylene glycol at least distributing, and was produced, drying and calcinating for 10 to 180 minutes at 100–350 ** after predrying, and forming a porous oxide semiconductor film.

(2) A rear-face board (heat-resistant flexible film) produced at a process of the above (1), To an oxide semiconductor film of a layered product of a back electrode layer formed on it by a predetermined pattern, respectively, and an oxide semiconductor film. A process which uses an immersion apparatus of said pattern coating machine or a rolling-up supply winding-up method, dries it after applying or immersing a solution of a dye sensitizing agent and impregnating with it, and makes a dye sensitizing agent support.

(3) A rear-face board (heat-resistant flexible film) produced at a process of the above (2), A process of providing a terminal area which connects between each cell in series, and a septum into which it divides between each cell in an oxide semiconductor film forming face of a layered product of an oxide semiconductor film which made a back electrode layer formed on it by a predetermined pattern, respectively, and a dye sensitizing agent supporting.

(4) To an oxide semiconductor film forming face of a layered product produced at a process of the above (3). A process of pulling out an electrode lead from both ends (an anode and a negative electrode) of a cell which piled up a layered product of a transparent substrate produced independently and a transparent electrode layer formed by a predetermined pattern on it so that the transparent electrode layer side might counter, and was connected in series, and joining both.

(5) A process of pouring in an electrolytic solution from a stoma beforehand provided in each cell of a layered product produced at a process of the above (4) at a rear-face board (heat-resistant flexible film), or an interval part provided in an end of a cell, impregnating with an oxide semiconductor film, and closing each stoma or interval part by a sealant.

[0031]By taking such a manufacturing method, inside of each component of a dye sensitizing type solar cell module, A heat-resistant flexible film of a long picture of a rear-face board is used as a substrate for a layered product of an oxide semiconductor film, a back electrode layer, and a rear-face board with which a dye sensitizing agent was supported at least, Since a dye sensitizing agent which a back electrode layer, an oxide semiconductor film, and it are moreover made to support can be processed and manufactured using a pattern coating machine of a rolling-up supply winding-up method, or an immersion apparatus, Productivity is good and a dye sensitizing type solar cell module which can raise productivity substantially, and is excellent in photoelectric conversion efficiency, and

has desired electromotive force can be mass-produced by low cost.

[0032]

[Embodiment of the Invention]Below, a drawing is used and explained about an embodiment of the invention. Drawing 1 is a type section figure showing the composition of one example of the dye sensitizing type photovoltaic cell of this invention, and drawing 2 is a type section figure of an important section showing the composition of one example of the dye sensitizing type solar cell module of this invention.

[0033]In order, it is laminated or arranged and, as for the dye sensitizing type photovoltaic cell 100 shown in drawing 1, the transparent substrate 1, the transparent electrode layer 2, the electrolytic solution 3, the oxide semiconductor film 4 in which the dye sensitizing agent was supported, the back electrode layer 5, and the rear-face board 6 comprise a side into which light enters. Although it excels in the permeability (permeability of ultraviolet radiation – the light of the wavelength of a light region) of light, and it is preferred to excel in weatherability, a steam, other gas barrier property, etc. and the glass plate is suitable, the plastic sheet of proper thickness, etc. can also be used especially for the transparent substrate 1. When using a glass plate, the range of 0.5–5 mm is suitable for thickness, and its about 1–3 mm is preferred. When using a plastic sheet, in respect of weatherability, the ethylene tetrafluoroethylene copolymer sheet is suitable, but a biaxial extension polyethylene terephthalate sheet etc. can be used. When using a plastic sheet, although limitation in particular is not carried out, about 50–300 micrometers is suitable for the thickness.

[0034]Although it is preferred to excel in the permeability (permeability of ultraviolet radiation – the light of the wavelength of a light region) of light with conductivity as for the transparent electrode layer 2, for example, thin film layers, such as SnO_2 , ITO, and ZnO , can be used, The thin film layer of SnO_2 and ITO which carried out the fluoride dope especially is preferred at especially a point excellent in both conductivity and the permeability of light. As a method of forming the thin film layer of SnO_2 or ITO, although various kinds of vacuum deposition can be used, it is good to form especially by sputtering process, and it is preferred at a point excellent also in said performance. [of productivity] About 300–1500Å is suitable for the thickness of the thin film layer of SnO_2 or ITO.

[0035]Since the electrolytic solution 3 which constitutes the power generation layer 8, and the oxide semiconductor film 4 in which the dye sensitizing agent was supported were explained in detail previously, explanation is omitted here. When forming free and the oxide semiconductor film 4, an advanced porous membrane can be easily formed by including a polyethylene glycol in the coating liquid. As for the thickness of this oxide semiconductor film 4, about 10 micrometers is preferred. Although not shown in a figure, it is preferred to perform the surface treatment by TiCl_4 solution and/or acetonitrile dispersion liquid of t-butylpyridine which were explained previously to the oxide semiconductor film 4.

[0036]On the rear-face board 6, the back electrode layer 5 can be applied to pattern state, can be dried, and can form platinum paste or carbon paste, for example. When using platinum paste, an H_2PtCl_6 paste can be used, for example, and this can be adjusted and applied to the viscosity for which it is suitable by organic solvents, such as isopropyl alcohol, ethyl acetate, and toluene.

[0037]Although a glass plate can also be used for the rear-face board 6, in order to raise productivity and to attain reduction of cost, as explained previously, it is preferred to use the heat-resistant flexible film which can be wound up for rolled form. As a heat-resistant flexible film, for example A biaxial extension polyethylene terephthalate film etc. A polyether sulphone (PES) film, a polyether ether ketone (PEEK) film, a polyether imide (PEI) film, a polyimide (PI) film, etc. are mentioned. These may use an independent film and can also use it as a complex film which laminated other heat-resistant materials. Although limitation in particular is not carried out, about 16–100 micrometers is suitable for the thickness of such a heat-resistant flexible film.

[0038]Next, drawing 2 is a type section figure of an important section showing the composition of one example of the dye sensitizing type solar cell module of this invention. The dye sensitizing type solar cell module 200 shown in drawing 2, Open a predetermined interval, and the dye sensitizing type photovoltaic cell of composition of having been shown in said drawing 1 puts three pieces in order, and is arranged, and each cell is connected in series by the conductive electrode connection part 7,

and. The non-conducting septum 9 is formed between each cell, and it is divided, and further, the end of the cell of both sides, i.e., the end around the dye sensitizing type solar cell module 200, is closed with the non-conducting sealing agent 10, and the electrode lead 11 of an anode or a negative electrode is pulled out, and it comprises a cell of both sides.

[0039] Therefore, the composition of each cell itself is the same as that of the dye sensitizing type photovoltaic cell 100 shown in said drawing 1. In order, it is laminated or arranged and the transparent substrate 1, the transparent electrode layer 2, the electrolytic solution 3, the oxide semiconductor film 4 in which the dye sensitizing agent was supported, the back electrode layer 5, and the rear-face board 6 comprise a side into which light enters.

[0040] Although three dye sensitizing type photovoltaic cells arranged, and were arranged and the gestalt connected in series showed in the dye sensitizing type solar cell module 200 shown in drawing 2, the number of the cells to arrange is arbitrary, and it can be freely designed so that desired voltage may be obtained. With the manufacturing method of the dye sensitizing type solar cell module of the invention indicated to said claim 11, the productivity of such a dye sensitizing type solar cell module is good, it can be manufactured by low cost, and is easy to mass-produce.

[0041]

[Example] An example and a comparative example are given to below and this invention is explained to it still more concretely. In order to confirm the mixed effect of particles with high light diffusing capacity to the oxide particles which form the oxide semiconductor film of a power generation layer, the dye sensitizing type photovoltaic cell of Example 1 and the comparative example 1 was produced as follows, and the photoelectric conversion efficiency was measured.

[Example 1] On it, using a glass plate as a rear-face board with the screen printer of a sheet. Apply platinum paste to pattern state, dry, form a 3-micrometer-thick back electrode layer, and on it First, TiO_2 particle 80 weight section with a particle diameter of 1-10 nm, It applied to pattern state, and after predrying, it dried, the coating liquid which distributed the mixed particles which mixed bead 20 weight section for optical diffusion with a particle diameter of 150 nm to the polyethylene glycol was calcinated for 30 minutes, at 450 **, and the 10-micrometer-thick oxide semiconductor film (porous membrane) was formed. And in order to make the oxide semiconductor film of this layered product support a dye sensitizing agent, after immersing this layered product in the ethanol solution of the ruthenium complex and impregnating with a porous membrane, it dried and the oxide semiconductor film was made to support a ruthenium complex. Subsequently, pile up so that the thin film layer forming face of SnO_2 of the layered product by which the thin film layer (transparent electrode layer) of SnO_2 was formed at pattern state on the glass plate (transparent substrate) independently prepared for the oxide semiconductor film forming face of this layered product may counter, pull out an electrode lead, and. With epoxy adhesive, it left only the inlet of the electrolytic solution, the surrounding end was closed, the iodine electrolytic solution was poured in from the inlet after hardening of adhesives, after pouring, the inlet was closed by the sealant and the dye sensitizing type photovoltaic cell of Example 1 was produced.

[0042][Comparative example 1] In production of the dye sensitizing type photovoltaic cell of said Example 1, the bead for optical diffusion is removed from the TiO_2 particle with a particle diameter of 1-10 nm used for formation of an oxide semiconductor film, and the mixed particles of the bead for optical diffusion with a particle diameter of 150 nm, Distributed only the TiO_2 particle with a particle diameter of 1-10 nm to the polyethylene glycol, and it was considered as coating liquid, and also [all] it was processed like Example 1, and the dye sensitizing type photovoltaic cell of the comparative example 1 was produced.

[0043] About the dye sensitizing type photovoltaic cell of Example 1 and the comparative example 1 produced as mentioned above, it is the photoelectric conversion efficiency. The dye sensitizing type photovoltaic cell of Example 1 of the result of having measured [η %] is 10%, and the dye sensitizing type photovoltaic cell of the comparative example 1 is 9%.

As contrasted with the dye sensitizing type photovoltaic cell of the comparative example 1, as for the dye sensitizing type photovoltaic cell of Example 1, the large improvement in photoelectric conversion efficiency was accepted by mixing of particles with high light diffusing capacity to the TiO_2 particles

of an oxide semiconductor film.

[0044]

[Effect of the Invention]As mentioned above, as explained in detail, according to this invention, it is photoelectric conversion efficiency. $[\eta\%]$ is high and excellent also in productivity, mass production is easy and the dye sensitizing type solar cell module using the dye sensitizing type photovoltaic cell and it which can also reduce cost, and the effect that those manufacturing methods can be provided are done so.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-93476

(P2002-93476A)

(43) 公開日 平成14年3月29日 (2002.3.29)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P 5 F 0 5 1

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-284472(P2000-284472)

(22) 出願日 平成12年9月20日 (2000.9.20)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 大川 晃次郎

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 續木 淳朗

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100111659

弁理士 金山 聡

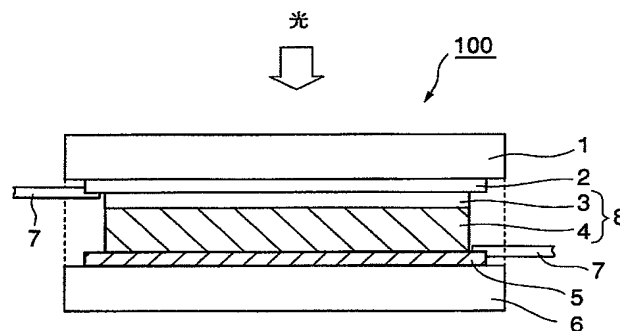
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感型太陽電池セルおよびそれを用いた色素増感型太陽電池モジュール、およびそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 発電効率が高く、量産性、経済性に優れた色素増感型太陽電池セル及びそれを用いた太陽電池モジュール、及びそれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 色素増感型太陽電池セル100を、少なくとも受光面側から透明基板1、透明電極層2、発電層8、裏面電極層5、裏面基板6が順に積層された構成で形成すると共に、発電層8以下の積層体を、裏面基板6の上に例えば白金ペーストをパターンコートして裏面電極層5を設け、その上に粒子径0.1nm~10μmの酸化物微粒子に光拡散能の高い微粒子を1~50wt%混合した混合微粒子の塗布液をパターンコートし焼成してなる酸化物半導体膜4を設け、その酸化物半導体膜4に、色素増感剤の溶液を含浸、乾燥して担持させた後、更に電解質溶液3を注入、含浸させて形成する。上記酸化物微粒子にはTiO₂微粒子、光拡散能の高い微粒子には無機系のビーズ又は充填剤等の微粒子を用いることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、受光面側から、透明基板、透明電極層、発電層、裏面電極層、裏面基板が順に積層されてなる太陽電池セルにおいて、該発電層が、粒子径 0.1 nm～10 μm の酸化物微粒子に光拡散能の高い微粒子が混合された混合微粒子を焼成してなる酸化物半導体膜と、該酸化物半導体膜に担持された色素増感剤と、該酸化物半導体膜に含浸された電解質溶液とで形成され、且つ、該酸化物半導体膜における光拡散能の高い微粒子の含有量が 1～50 重量%であることを特徴とする色素増感型太陽電池セル。

【請求項 2】 前記酸化物半導体膜の酸化物微粒子が、TiO₂、ZnO、SnO₂、ITO、ZrO₂、SiO_x、MgO、Al₂O₃、CeO₂、Bi₂O₃、Mn₃O₄、Y₂O₃、WO₃、Ta₂O₅、Nb₂O₅、La₂O₃ の微粒子のうちのいずれか一種、または二種以上の混合系の微粒子であることを特徴とする請求項 1 記載の色素増感型太陽電池セル。

【請求項 3】 前記酸化物半導体膜の酸化物微粒子の 30 重量%以上が、TiO₂ の微粒子であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の色素増感型太陽電池セル。

【請求項 4】 前記光拡散能の高い微粒子が、無機系ビーズ、無機系充填剤、有機系ビーズ、有機系充填剤の微粒子のうちの少なくともいずれか一種を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の色素増感型太陽電池セル。

【請求項 5】 前記酸化物半導体膜が、前記酸化物微粒子に光拡散能の高い微粒子が混合された混合微粒子に、導電性バインダーを 1～30 重量%の範囲で混合した混合物で形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の色素増感型太陽電池セル。

【請求項 6】 前記酸化物半導体膜が、その多孔質の内部表面まで、TiCl₄ 水溶液及び／又はトープチルピリジンのアセトニトリル分散液により、表面処理されていることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の色素増感型太陽電池セル。

【請求項 7】 前記色素増感剤が、ルテニウム錯体であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の色素増感型太陽電池セル。

【請求項 8】 前記電解質溶液が、ヨウ素電解質溶液、またはゲル電解質、固体電解質のいずれかであることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の色素増感型太陽電池セル。

【請求項 9】 前記請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の色素増感型太陽電池セルが、複数個、平面状または曲面状に配列され、且つ直列に接続されてなる色素増感型太陽電池モジュール。

【請求項 10】 少なくとも受光面側から、透明基板、透明電極層、発電層、裏面電極層、裏面基板が順に積層された積層体で形成され、且つ、該発電層が、粒子径 0.

1 nm～10 μm の酸化物微粒子に光拡散能の高い微粒子が混合された混合微粒子を焼成してなる酸化物半導体膜と、該酸化物半導体膜に担持された色素増感剤と、該酸化物半導体膜に含浸された電解質溶液とで形成される色素増感型太陽電池セルの製造方法であって、少なくとも前記発電層の色素増感剤が担持された酸化物半導体膜と裏面電極層と裏面基板との積層体を、裏面基板として、ロール状に巻き上げられた長尺の耐熱性フレキシブルフィルムを用い、その上に、巻き取り供給巻き上げ方式のパターンコーターを用いて、白金またはカーボンペーストをパターン状に塗布、乾燥して、裏面電極層を形成し、次いで、該裏面電極層の上に、粒子径 0.1 nm～10 μm の酸化物微粒子に光拡散能の高い微粒子が混合された混合微粒子を少なくともポリエチレングリコールを含む液に分散させて作製した混合微粒子ペーストを、パターン状に塗布し、予備乾燥後、100～350℃で、10～180 分間、乾燥、焼成して酸化物半導体膜を形成し、更に、形成された酸化物半導体膜に、色素増感剤の溶液を、前記パターンコーター、または巻き取り供給巻き上げ方式の浸漬装置を用いて、塗布、または浸漬して含浸させた後、乾燥して、色素増感剤を担持させて形成することを特徴とする色素増感型太陽電池セルの製造方法。

【請求項 11】 少なくとも受光面側から、透明基板、透明電極層、発電層、裏面電極層、裏面基板が順に積層された積層体で形成され、且つ、該発電層が、粒子径 0.1 nm～10 μm の酸化物微粒子に光拡散能の高い微粒子が混合された混合微粒子を焼成してなる酸化物半導体膜と、該酸化物半導体膜に担持された色素増感剤と、該酸化物半導体膜に含浸された電解質溶液とで形成される色素増感型太陽電池セルが、複数個、平面状または曲面状に配列され、且つ直列に接続されてなる色素増感型太陽電池モジュールの製造方法であって、少なくとも下記 (1)～(5) の工程を含むことを特徴とする色素増感型太陽電池モジュールの製造方法。

(1) 裏面基板として、ロール状に巻き上げられた長尺の耐熱性フレキシブルフィルムを用い、その上に、巻き取り供給巻き上げ方式のパターンコーターを用いて、白金またはカーボンペーストを、複数個のセルが所定の間隔を開けて配列されて形成されるモジュールの裏面電極層のパターンで塗布、乾燥して、裏面電極層を形成し、その上に酸化物半導体膜のパターンで、粒子径 0.1 nm～10 μm の酸化物微粒子に光拡散能の高い微粒子が混合された混合微粒子を、少なくともポリエチレングリコールを含む液に分散させて作製した混合微粒子ペーストを塗布し、予備乾燥後、100～350℃で 10～180 分間、乾燥、焼成して多孔質の酸化物半導体膜を形成する工程。

(2) 前記 (1) の工程で作製した裏面基板 (耐熱性フレキシブルフィルム) と、その上にそれぞれ所定のパタ

ーンで形成された裏面電極層と酸化物半導体膜の積層体の酸化物半導体膜に、色素増感剤の溶液を、前記パターンコーター、または巻き取り供給巻き上げ方式の浸漬装置を用いて、塗布、または浸漬して含浸させた後、乾燥して、色素増感剤を担持させる工程。

(3) 前記(2)の工程で作製した裏面基板(耐熱性フレキシブルフィルム)と、その上にそれぞれ所定のパターンで形成された裏面電極層と色素増感剤を担持させた酸化物半導体膜の積層体の酸化物半導体膜形成面に、各セル間を直列に接続する接続部と、各セル間を仕切りする隔壁とを設ける工程。

(4) 前記(3)の工程で作製した積層体の酸化物半導体膜形成面に、別に作製した透明基板とその上に所定のパターンで形成された透明電極層の積層体を、その透明電極層面が対向するように重ね、直列に接続されたセルの両端(正極と負極)から電極リードを引き出すと共に、両者を接合する工程。

(5) 前記(4)の工程で作製した積層体の各セルに予め裏面基板(耐熱性フレキシブルフィルム)に設けられた小孔、またはセルの端部に設けられた間隙部から電解質溶液を注入し、酸化物半導体膜に含浸させ、それぞれの小孔または間隙部をシール材で封止する工程。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、色素増感型太陽電池セルおよびそれをを用いた色素増感型太陽電池モジュール、およびそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 二酸化炭素が原因とされる地球温暖化が世界的に問題となっている近年、環境にやさしく、クリーンなエネルギー源として、太陽光エネルギーを利用した太陽電池が注目され、積極的に研究開発が進められている。このような太陽電池として、単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池などが既に実用化されているが、より光電変換効率が高く、且つ、低コスト化の可能性のある太陽電池として、色素増感型太陽電池が新たに注目され研究開発されている。

【0003】 色素増感型太陽電池は、例えば、光の入射する側から、透明基板、透明電極層、発電層(発電層は、多孔質の酸化物半導体膜とその表面に担持された色素増感剤と電解質溶液とで構成される)、裏面電極層、裏面基板が順に積層されてセルが形成される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このような色素増感型太陽電池セルは、実験室的には変換効率など性能に優れたセルを作製することができるが、各構成要素(材料)の高品質化と低コスト化、およびモジュール化を含めた製造方法など量産化技術などの点では、未だ多くの課題がある。例えば、前記透明基板や裏面基板についても、

通常、ガラス板が用いられるが、その場合、光の透過性、耐久性、ガスバリアー性などの性能面では優れているが、このガラス板を基材として、その上に各種の電池の構成要素をパッチ式で逐次加工して太陽電池を製造する必要がある、その作業性、生産性に劣るため、大量生産が困難であり、製造コストも上昇するなどの問題があった。

【0005】 本発明は、このような問題点を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、光電変換効率が高く、且つ、生産性にも優れ、大量生産が容易であると共に、製造コストも低減することのできる色素増感型太陽電池セルおよびそれをを用いた色素増感型太陽電池モジュール、およびそれらの製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の課題は、以下の本発明により解決することができる。即ち、請求項1に記載した発明は、少なくとも、受光面側から、透明基板、透明電極層、発電層、裏面電極層、裏面基板が順に積層されてなる太陽電池セルにおいて、該発電層が、粒子径0.1nm~10μmの酸化物微粒子に光拡散能の高い微粒子が混合された混合微粒子を焼成してなる酸化物半導体膜と、該酸化物半導体膜に担持された色素増感剤と、該酸化物半導体膜に含浸された電解質溶液とで形成され、且つ、該酸化物半導体膜における光拡散能の高い微粒子の含有量が1~50重量%であることを特徴とする色素増感型太陽電池セルからなる。

【0007】 上記酸化物微粒子の粒子径は、0.1nm~10μmの範囲が好ましく、0.1~10nmの範囲が更に好ましい。粒子径が0.1nm未満の微粒子は、製造自体が難しい上、粒子同士が凝集して二次粒子を作りやすくなるため好ましくない。また、粒子径が10μmを超える微粒子は、酸化物半導体膜の厚さを必要以上に厚くすると共に、光の透過性も低下させるため好ましくない。上記酸化物微粒子に混合される光拡散能の高い微粒子は、実際に使用する酸化物微粒子の粒子径よりは大きくてもよいが、その粒子径の範囲は、酸化物微粒子と同じ範囲であることが、同様な理由で好ましい。また、酸化物半導体膜における光拡散能の高い微粒子の含有量は、1~50重量%の範囲が好ましく、含有量が1重量%未満の場合は、十分な光拡散効果が得られず、光電変換効率の向上が得られないため好ましくない。また、含有量が50重量%を超える場合は、過剰であり、相対的に酸化物半導体膜中の酸化物微粒子の量が減るため、その表面積も減少し光電変換効率が低下するため好ましくない。

【0008】 前記のような構成を採ることにより、発電層の酸化物半導体膜が前記微細な酸化物微粒子とそれに混合された光拡散能の高い微粒子とで形成されるので、高度の多孔質膜が形成され、内部の実表面積が大きくな

ると同時に、内部の表面にも色素増感剤が担持されるので、広い波長領域の光を有効に取り込んで光電変換でき、且つ、入射した光が光拡散能の高い微粒子により拡散され、光の利用効率が高められるため、色素増感型太陽電池セルの光電変換効率、即ち、発電効率を一層高くすることができる。また、酸化物微粒子は、アモルファスシリコンなどと比較して安価であるため、材料コストを低減することができる。更に、裏面基板には、ガラス板を用いてもよいが、ロール状に巻き上げられた長尺の耐熱性フィルムを用いることができ、それにより、少なくともその上の裏面電極層、および発電層の酸化物半導体膜とそれに担持させる色素増感剤を、巻き取り供給巻き上げ方式のパターンコーター、例えば、グラビアダイレクトコーター、ロータリースクリーン印刷機、或いは浸漬装置などを用いて、ロール・ツー・ロール方式で形成することができるので、生産性が著しく向上し、大量生産が容易になると同時に製造コストも低減することができる。

【0009】請求項2に記載した発明は、前記酸化物半導体膜の酸化物微粒子が、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 ITO 、 ZrO_2 、 SiO_x 、 MgO 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 Bi_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Y_2O_3 、 WO_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 La_2O_3 の微粒子のうちのいずれか一種、または二種以上の混合系の微粒子であることを特徴とする請求項1記載の色素増感型太陽電池セルである。

【0010】上記の酸化物微粒子は、材質的に発電層の酸化物半導体多孔質膜の形成に適しており、その光電変換効率も高く、コスト面でも比較的安価である。従って、このような構成を採用することにより、前記請求項1に記載した発明の作用効果に加えて、光電変換効率が高く、低コストの色素増感型太陽電池セルを一層容易に製造することができる。

【0011】請求項3に記載した発明は、前記酸化物半導体膜の酸化物微粒子の30重量%以上が、 TiO_2 の微粒子であることを特徴とする請求項1または2に記載の色素増感型太陽電池セルである。

【0012】色素増感型太陽電池セルの酸化物半導体膜に用いる酸化物微粒子としては、 TiO_2 の微粒子が、粒子径0.1~10nmの微粒子の製造も比較的容易であり、高多孔質膜の形成、光電変換効率の高さ、低コスト化などの点で特に適している。従って、酸化物微粒子の全部を TiO_2 の微粒子で構成してもよいが、30重量%以上を TiO_2 の微粒子とすることにより、前記高多孔質膜の形成、高光電変換効率、低コスト化などの効果を充分に得ることができる。従って、前記のような構成を採用することにより、前記請求項1または2に記載した発明の作用効果に加えて、一層確実に光電変換効率が高く、低コストの色素増感型太陽電池セルを製造することができる。

【0013】請求項4に記載した発明は、前記光拡散能の高い微粒子が、無機系ビーズ、無機系充填剤、有機系ビーズ、有機系充填剤の微粒子のうちの少なくともいずれか一種を含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の色素増感型太陽電池セルからなる。上記無機系ビーズ、有機系ビーズの微粒子は、それぞれ中空ビーズの微粒子であってもよい。

【0014】このような構成を採用することにより、前記請求項1乃至3のいずれかに記載した発明の作用効果に加えて、前記微粒子は、いずれもその形状、屈折率により、効果的に光を拡散することができるので、発電層に入射した光の利用効率が高められ、色素増感型太陽電池セルの光電変換効率を一層向上させることができる。

【0015】請求項5に記載した発明は、前記酸化物半導体膜が、前記酸化物微粒子に光拡散能の高い微粒子が混合された混合微粒子に、導電性バインダーを1~30重量%の範囲で混合した混合物で形成されていることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の色素増感型太陽電池セルからなる。上記導電性バインダーの混合量が1重量%未満の場合は、バインダーとしての効果が不充分となるため好ましくない。また、導電性バインダーの混合量が30重量%を超える場合は、多孔質膜の形成が阻害されるため好ましくない。

【0016】このような構成を採用することにより、前記請求項1乃至4のいずれかに記載した発明の作用効果に加えて、酸化物半導体膜を形成する際、より低い加熱温度、或いは、より短い加熱時間で、その多孔質膜を形成できるので、生産性を向上できると共に、裏面基板として、耐熱性フレキシブルフィルムを用いる場合、その耐熱性のレベルを下げるできるので、フィルムの選択範囲を広げることができ、コスト低減効果も容易に得ることができる。

【0017】請求項6に記載した発明は、前記酸化物半導体膜が、その多孔質の内部表面まで、 $TiCl_4$ 水溶液及び/又は α -ブチルピリジンのアセトニトリル分散液により、表面処理されていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の色素増感型太陽電池セルからなる。

【0018】上記 $TiCl_4$ 水溶液による表面処理は、形成された多孔質の酸化物半導体膜上に0.5M未満の $TiCl_4$ 水溶液を塗布し、含浸させた後、乾燥する方法で実施することができ、これが酸化物半導体膜の表面準位の減少に寄与し、また、 α -ブチルピリジンのアセトニトリル分散液による表面処理は、色素増感剤を担持させた後の酸化物半導体膜上に α -ブチルピリジン5容量%未満を含むアセトニトリル分散液を塗布し、含浸させた後、乾燥する方法で実施することができ、これにより酸化物半導体膜中に移動した電子の逆流を抑制することができる。

【0019】従って、このような表面処理を施すことに

より、前記請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載した発明の作用効果に加えて、発生した電子を一層効率的に利用できるようにするので、色素増感型太陽電池セルの発電効率を更に向上させることができる。

【0020】請求項 7 に記載した発明は、前記色素増感剤が、ルテニウム錯体であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の色素増感型太陽電池セルからなる。

【0021】前記色素増感剤としては、有機色素または金属錯体色素を使用することができ、有機色素としては、アクリジン系、アゾ系、インジゴ系、キノン系、クマリン系、メロシアン系、フェニルキサンテン系の色素が挙げられ、金属錯体色素では、ルテニウム系色素が好ましく、特にルテニウム錯体であるルテニウムビスビリジン色素およびルテニウムタービリジン色素が好ましい。例えば、酸化半導体膜だけでは、可視光（400～800 nm 程度の波長）を殆ど吸収できないが、ルテニウム錯体を担持させることにより、大幅に可視光まで取り込んで光電変換できるようになる。

【0022】従って、前記のような構成を採ることにより、前記請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載した発明の作用効果に加えて、ルテニウム錯体により光電変換できる光の波長領域を大幅に広げることができるので、色素増感型太陽電池セルの光電変換効率を一層向上させることができる。

【0023】請求項 8 に記載した発明は、前記電解質溶液が、ヨウ素電解質溶液、またはゲル電解質、固体電解質のいずれかであることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の色素増感型太陽電池セルである。

【0024】本発明の色素増感型太陽電池セルの電解質溶液としては、ヨウ素電解質溶液を有効に使用することができるが、そのほかにゲル電解質、固体電解質を使用することができる。ゲル電解質は、大別して、物理ゲルと化学ゲルに分けられ、物理ゲルは、物理的な相互作用で室温付近でゲル化しているものであり、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリレートが挙げられる。化学ゲルは、架橋反応などにより化学結合でゲルを形成しているものであり、アクリル酸エステル系、メタクリル酸エステル系のゲルが挙げられる。また、固体電解質としては、ポリピロール、CuI が挙げられる。ゲル電解質、固体電解質を使用する場合、低粘度の前駆体を酸化半導体膜に含浸させ、加熱、紫外線照射、電子線照射などの手段で二次元または三次元の架橋反応を起こさせることにより、ゲル化または固体化することができる。

【0025】このような構成を採ることにより、前記請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載した発明の作用効果に加えて、ヨウ素電解質溶液を使用した場合は、その酸化還元反応が迅速に行われ、光電変換効率が向上する。また、ゲル電解質、固体電解質を用いた場合は、液漏れす

ることがないので安全性、耐久性を向上させることができる。

【0026】請求項 9 に記載した発明は、前記請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の色素増感型太陽電池セルが、複数個、平面状または曲面状に配列され、且つ直列に接続されてなる色素増感型太陽電池モジュールである。

【0027】このような構成を採ることにより、前記請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載した色素増感型太陽電池セルを有効に利用できるので、光電変換効率に優れ、且つ、所望の起電力を有する色素増感型太陽電池モジュールを生産性よく、低コストで製造することができる。

【0028】請求項 10 に記載した発明は、少なくとも受光面側から、透明基板、透明電極層、発電層、裏面電極層、裏面基板が順に積層された積層体で形成され、且つ、該発電層が、粒子径 0.1 nm～10 μm の酸化微粒子に光拡散能の高い微粒子が混合された混合微粒子を焼成してなる酸化半導体膜と、該酸化半導体膜に担持された色素増感剤と、該酸化半導体膜に含浸された電解質溶液とで形成される色素増感型太陽電池セルの製造方法であって、少なくとも前記発電層の色素増感剤が担持された酸化半導体膜と裏面電極層と裏面基板との積層体を、裏面基板として、ロール状に巻き上げられた長尺の耐熱性フレキシブルフィルムを用い、その上に、巻き取り供給巻き上げ方式のパターンコーターを用いて、白金またはカーボンペーストをパターン状に塗布、乾燥して、裏面電極層を形成し、次いで、該裏面電極層の上に、粒子径 0.1 nm～10 μm の酸化微粒子に光拡散能の高い微粒子が混合された混合微粒子を少なくともポリエチレングリコールを含む液に分散させて作製した混合微粒子ペーストを、パターン状に塗布し、予備乾燥後、100～350℃で、10～180 分間、乾燥、焼成して酸化半導体膜を形成し、更に、形成された酸化半導体膜に、色素増感剤の溶液を、前記パターンコーター、または巻き取り供給巻き上げ方式の浸漬装置を用いて、塗布、または浸漬して含浸させた後、乾燥して、色素増感剤を担持させて形成することを特徴とする色素増感型太陽電池セルの製造方法からなる。

【0029】このような製造方法を採ることにより、色素増感型太陽電池セルの各構成要素のうち、少なくとも色素増感剤が担持された酸化半導体膜と裏面電極層と裏面基板との積層体を、裏面基板の長尺の耐熱性フレキシブルフィルムを基材として、その上に、裏面電極層と酸化半導体膜とそれに担持させる色素増感剤とを、巻き取り供給巻き上げ方式のパターンコーター、または浸漬装置などを用いて加工し、製造することができるので、生産性が大幅に向上し、光電変換効率に優れた色素増感型太陽電池セルを低コストで大量生産することができる。

【0030】請求項 11 に記載した発明は、少なくとも受光面側から、透明基板、透明電極層、発電層、裏面電

極層、裏面基板が順に積層された積層体で形成され、且つ、該発電層が、粒子径 $0.1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の酸化物微粒子に光拡散能の高い微粒子が混合された混合微粒子を焼成してなる酸化物半導体膜と、該酸化物半導体膜に担持された色素増感剤と、該酸化物半導体膜に含浸された電解質溶液とで形成される色素増感型太陽電池セルが、複数個、平面状または曲面状に配列され、且つ直列に接続されてなる色素増感型太陽電池モジュールの製造方法であって、少なくとも下記 (1) ~ (5) の工程を含むことを特徴とする色素増感型太陽電池モジュールの製造方法である。

(1) 裏面基板として、ロール状に巻き上げられた長尺の耐熱性フレキシブルフィルムを用い、その上に、巻き取り供給巻き上げ方式のパターンコーターを用いて、白金またはカーボンペーストを、複数個のセルが所定の間隔を開けて配列されて形成されるモジュールの裏面電極層のパターンで塗布、乾燥して、裏面電極層を形成し、その上に酸化物半導体膜のパターンで、粒子径 $0.1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の酸化物微粒子に光拡散能の高い微粒子が混合された混合微粒子を、少なくともポリエチレングリコールを含む液に分散させて作製した混合微粒子ペーストを塗布し、予備乾燥後、 $100 \sim 350^\circ\text{C}$ で $10 \sim 180$ 分間、乾燥、焼成して多孔質の酸化物半導体膜を形成する工程。

(2) 前記 (1) の工程で作製した裏面基板 (耐熱性フレキシブルフィルム) と、その上にそれぞれ所定のパターンで形成された裏面電極層と酸化物半導体膜の積層体の酸化物半導体膜に、色素増感剤の溶液を、前記パターンコーター、または巻き取り供給巻き上げ方式の浸漬装置を用いて、塗布、または浸漬して含浸させた後、乾燥して、色素増感剤を担持させる工程。

(3) 前記 (2) の工程で作製した裏面基板 (耐熱性フレキシブルフィルム) と、その上にそれぞれ所定のパターンで形成された裏面電極層と色素増感剤を担持させた酸化物半導体膜の積層体の酸化物半導体膜形成面に、各セル間を直列に接続する接続部と、各セル間を仕切りする隔壁とを設ける工程。

(4) 前記 (3) の工程で作製した積層体の酸化物半導体膜形成面に、別に作製した透明基板とその上に所定のパターンで形成された透明電極層の積層体を、その透明電極層面が対向するように重ね、直列に接続されたセルの両端 (正極と負極) から電極リードを引き出すと共に、両者を接合する工程。

(5) 前記 (4) の工程で作製した積層体の各セルに予め裏面基板 (耐熱性フレキシブルフィルム) に設けられた小孔、またはセルの端部に設けられた間隙部から電解質溶液を注入し、酸化物半導体膜に含浸させ、それぞれの小孔または間隙部をシール材で封止する工程。

【0031】このような製造方法を採用することにより、色素増感型太陽電池モジュールの各構成要素のうち、少な

くとも色素増感剤が担持された酸化物半導体膜と裏面電極層と裏面基板との積層体を、裏面基板の長尺の耐熱性フレキシブルフィルムを基材として、その上に、裏面電極層と酸化物半導体膜とそれに担持させる色素増感剤とを、巻き取り供給巻き上げ方式のパターンコーター、または浸漬装置などを用いて加工し、製造することができるので、生産性を大幅に向上させることができ、光電変換効率に優れ、且つ、所望の起電力を有する色素増感型太陽電池モジュールを生産性よく、低コストで大量生産することができる。

【0032】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。図1は、本発明の色素増感型太陽電池セルの一実施例の構成を示す模式断面図であり、図2は、本発明の色素増感型太陽電池モジュールの一実施例の構成を示す要部の模式断面図である。

【0033】図1に示した色素増感型太陽電池セル100は、光が入射する側から、透明基板1、透明電極層2、電解質溶液3、色素増感剤が担持された酸化物半導体膜4、裏面電極層5、裏面基板6が順に積層または配置されて構成されている。透明基板1は、特に光の透過性 (紫外光～可視光域の波長の光の透過性) に優れると共に、耐候性、水蒸気その他のガスバリアー性などに優れることが好ましく、ガラス板が適しているが、適宜の厚さのプラスチックシートなどを使用することもできる。ガラス板を使用する場合、厚さは $0.5 \sim 5\text{ mm}$ の範囲が適当であり、 $1 \sim 3\text{ mm}$ 程度が好ましい。プラスチックシートを使用する場合、耐候性の点ではエチレン・テトラフルオロエチレン共重合体シートが適しているが、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートシートなども使用することができる。プラスチックシートを使用する場合、その厚さは、特に限定はされないが、 $50 \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 程度が適当である。

【0034】透明電極層2は、導電性と共に光の透過性 (紫外光～可視光域の波長の光の透過性) に優れることが好ましく、例えば、 SnO_2 、ITO、ZnOなどの薄膜層を用いることができるが、なかでもフッ素ドーパした SnO_2 、ITOの薄膜層が、導電性と光の透過性の両方に優れている点で特に好ましい。 SnO_2 または ITOの薄膜層を形成する方法としては、各種の蒸着法を用いることができるが、特にスパッタリング法により形成することが、生産性がよく、前記性能にも優れている点で好ましい。 SnO_2 または ITOの薄膜層の厚さは $300 \sim 1500\text{ }\text{\AA}$ 程度が適当である。

【0035】発電層8を構成する電解質溶液3、および色素増感剤が担持された酸化物半導体膜4に関しては、先に詳しく説明したので、ここでは説明を省略する。只、酸化物半導体膜4を形成する際、その塗布液にポリエチレングリコールを含ませることにより、高度の多孔質膜を容易に形成できるようになる。この酸化物半導体

膜 4 の厚さは $10\ \mu\text{m}$ 程度が好ましい。また、図には示していないが、酸化物半導体膜 4 には、先に説明したような TiCl_4 水溶液及び／又は α -ブチルピリジンのアセトニトリル分散液による表面処理を施すことが好ましい。

【0036】裏面電極層 5 は、裏面基板 6 の上に、例えば白金ペーストまたはカーボンペーストをパターン状に塗布、乾燥して形成することができる。白金ペーストを使用する場合、例えば H_2PtCl_6 ペーストを使用することができ、これをイソプロピルアルコール、酢酸エチル、トルエンなどの有機溶剤で適する粘度に調整して塗布することができる。

【0037】裏面基板 6 には、ガラス板を使用することもできるが、生産性を向上させ、またコストの低減化を図るためには、先に説明したように、ロール状に巻き上げ可能な耐熱性フレキシブルフィルムを使用することが好ましい。耐熱性フレキシブルフィルムとしては、例えば、2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムのほか、ポリエーテルサルホン (PES) フィルム、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) フィルム、ポリエーテルイミド (PEI) フィルム、ポリイミド (PI) フィルムなどが挙げられる。これらは単独のフィルムを使用してもよく、他の耐熱性材料を積層した複合フィルムとして使用することもできる。このような耐熱性フレキシブルフィルムの厚さは、特に限定はされないが、 $16\sim 100\ \mu\text{m}$ 程度が適当である。

【0038】次に、図 2 は、本発明の色素増感型太陽電池モジュールの一実施例の構成を示す要部の模式断面図である。図 2 に示した色素増感型太陽電池モジュール 200 は、前記図 1 に示した構成の色素増感型太陽電池セルが所定の間隔を開けて 3 個並べて配列され、それぞれのセルが導電性の電極接続部 7 で直列に接続されると共に、各セルの間には非導電性の隔壁 9 が設けられて仕切りされ、また、両側のセルの端部、即ち、色素増感型太陽電池モジュール 200 の周囲の端部は非導電性の封止材 10 で封止され、更に、両側のセルから正極または負極の電極リード 11 が引き出されて構成されている。

【0039】従って、各セル自体の構成は、前記図 1 に示した色素増感型太陽電池セル 100 と同様であり、光の入射する側から、透明基板 1、透明電極層 2、電解質溶液 3、色素増感剤が担持された酸化物半導体膜 4、裏面電極層 5、裏面基板 6 が順に積層または配置されて構成されている。

【0040】尚、図 2 に示した色素増感型太陽電池モジュール 200 では、色素増感型太陽電池セルが 3 個並べて配列され、直列に接続された形態で示したが、配列するセルの数は任意であり、所望の電圧が得られるように自由に設計することができる。また、このような色素増感型太陽電池モジュールは、前記請求項 11 に記載した発明の色素増感型太陽電池モジュールの製造方法によ

り、生産性よく、低コストで製造でき、大量生産も容易である。

【0041】

【実施例】以下に、実施例、比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。発電層の酸化物半導体膜を形成する酸化物微粒子への光拡散能の高い微粒子の混合効果を確かめるため、下記のように実施例 1 と比較例 1 の色素増感型太陽電池セルを作製し、その光電変換効率を測定した。

10 【実施例 1】裏面基板として、ガラス板を用い、その上に枚葉のスクリーン印刷機により、先ず、白金ペーストをパターン状に塗布、乾燥して厚さ $3\ \mu\text{m}$ の裏面電極層を形成し、その上に粒子径 $1\sim 10\ \text{nm}$ の TiO_2 微粒子 80 重量部と、粒子径 $150\ \text{nm}$ の光拡散用ビーズ 20 重量部とを混合した混合微粒子をポリエチレングリコールに分散した塗布液をパターン状に塗布し、予備乾燥後、 450°C で 30 分間、乾燥、焼成して、厚さ $10\ \mu\text{m}$ の酸化物半導体膜 (多孔質膜) を形成した。そして、この積層体の酸化物半導体膜に色素増感剤を担持させるため、この積層体をルテニウム錯体のエタノール溶液に浸漬して多孔質膜に含浸させた後、乾燥して、ルテニウム錯体を酸化物半導体膜に担持させた。次いで、この積層体の酸化物半導体膜形成面に、別に用意したガラス板 (透明基板) 上に SnO_2 の薄膜層 (透明電極層) がパターン状に形成された積層体の SnO_2 の薄膜層形成面が対向するように重ね合わせ、電極リードを引き出すと共に、周囲の端部をエポキシ系接着剤で電解質溶液の注入口のみを残して封止し、接着剤の硬化後、その注入口からヨウ素電解質溶液を注入し、注入後、その注入口をシール材で封止して実施例 1 の色素増感型太陽電池セルを作製した。

30 【0042】【比較例 1】前記実施例 1 の色素増感型太陽電池セルの作製において、酸化物半導体膜の形成に用いた粒子径 $1\sim 10\ \text{nm}$ の TiO_2 微粒子と粒子径 $150\ \text{nm}$ の光拡散用ビーズの混合微粒子から光拡散用ビーズを取り除き、粒子径 $1\sim 10\ \text{nm}$ の TiO_2 微粒子のみをポリエチレングリコールに分散して塗布液とした他は、総て実施例 1 と同様に加工して比較例 1 の色素増感型太陽電池セルを作製した。

40 【0043】以上のように作製した実施例 1 と比較例 1 の色素増感型太陽電池セルについて、その光電変換効率 $[\eta\%]$ を測定した結果は、実施例 1 の色素増感型太陽電池セルは 10% で、比較例 1 の色素増感型太陽電池セルは 9% であり、実施例 1 の色素増感型太陽電池セルは、比較例 1 の色素増感型太陽電池セルと対比して、酸化物半導体膜の TiO_2 微粒子への光拡散能の高い微粒子の混合により、光電変換効率の大幅な向上が認められた。

【0044】

50 【発明の効果】以上、詳しく説明したように、本発明に

よれば、光電変換効率〔η %〕が高く、生産性にも優れ、大量生産が容易であると共に、コストも低減することのできる色素増感型太陽電池セルおよびそれを用いた色素増感型太陽電池モジュール、およびそれらの製造方法を提供できる効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の色素増感型太陽電池セルの一実施例の構成を示す模式断面図である。

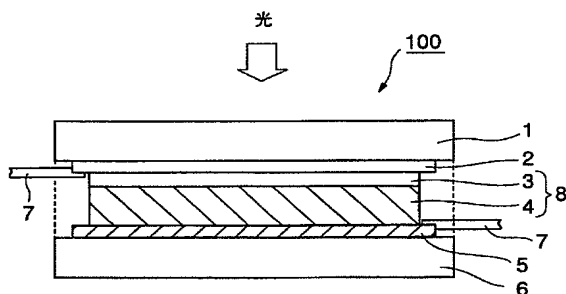
【図 2】 本発明の色素増感型太陽電池モジュールの一実施例の構成を示す要部の模式断面図である。

【符号の説明】

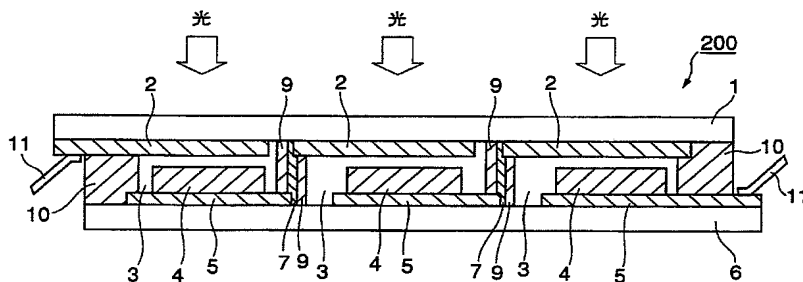
1 透明基板

2 透明電極層
3 電解質溶液
4 色素増感剤が担持された酸化物半導体膜
5 裏面電極層
6 裏面基板
7 電極接続部
8 発電層
9 隔壁
10 封止材
11 電極リード
100 色素増感型太陽電池セル
200 色素増感型太陽電池モジュール

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F051 AA14

5H032 AA06 AA09 AS16 BB02 BB05

BB10 CC09 CC14 CC16 CC17

EE03 EE04 EE07 EE11 EE12

EE16 EE17 EE18 HH01 HH04

HH06